

## PATENT COOPERATION TREATY

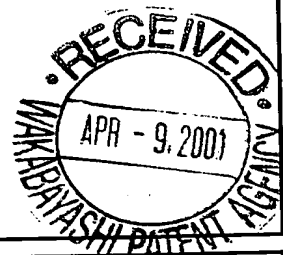
PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki  
8th floor, 16th Kowa Bldg.  
9-20, Akasaka 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 107-0052  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 March 2001 (29.03.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference MCI00P378A	
International application No. PCT/JP01/00406	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 23 January 2001 (23.01.01)	
Priority date (day/month/year) 24 January 2000 (24.01.00)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 Janu 2000 (24.01.00)	2000/13786	JP	02 Marc 2001 (02.03.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Taïeb Akremi  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



# PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KANEDA, Nobuyuki  
8th floor, 16th Kowa Bldg.  
9-20, Akasaka 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 107-0052  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01)		
Applicant's or agent's file reference MCI00P378A		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/00406	International filing date (day/month/year) 23 January 2001 (23.01.01)	Priority date (day/month/year) 24 January 2000 (24.01.00)
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 26 July 2001 (26.07.01) under No. WO 01/53374

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/53374 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/73, 18/75,  
H01L 33/00, 31/02, 23/29

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00406

(22) 国際出願日: 2001 年 1 月 23 日 (23.01.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-13786 2000 年 1 月 24 日 (24.01.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川那部恒 (KAWANABE, Hisashi) [JP/JP]. 女鹿 泉 (MEGA, Izumi) [JP/JP]. 山崎 聡 (YAMASAKI, Satoshi) [JP/JP];

〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山田国博 (YAMADA, Kunihir) [JP/JP]. 鳥巢正昭 (TORISU, Masaaki) [JP/JP]; 〒836-0817 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 伊藤尚登 (ITOU, Hisato) [JP/JP]; 〒247-0006 神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: URETHANE RESIN COMPOSITION FOR SEALING OPTOELECTRIC CONVERSION DEVICES

(54) 発明の名称: 光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物

(57) Abstract: A urethane resin composition for sealing optoelectric conversion devices which is prepared from a component (A) containing an isocyanate compound and a component (B) containing a hydroxyl compound, characterized in that the isocyanate compound is at least one compound selected from the group consisting of aromatic isocyanates having structures where none of the isocyanate groups are bonded directly to the benzene rings, aliphatic isocyanates, alicyclic isocyanates, and derivatives of them.

(57) 要約:

本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とから得られる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であり、イソシアネート基を有する化合物をイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を用いたことを特徴とする。

WO 01/53374 A1



E P · U S P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 MCI00P378A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0 ) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 0 4 0 6	国際出願日 (日.月.年) 2 3 . 0 1 . 0 1	優先日 (日.月.年) 2 4 . 0 1 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 ( P C T 1 8 条 ) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 ( P C T 規則38.2(b) ) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/73, 18/75, H01L33/00, 31/02, 23/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/73, 18/75, H01L33/00, 31/02, 23/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP, 2000-49387, A (松下電子工業株式会社) 18. 2月. 2000 (18. 02. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	US, 5637156, A (Semiconductor Energy Laboratory Co, Ltd.) 10 Jun. 1997 (10. 06. 97) CLAIMS & JP, 8-231675, A	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-278250, A (扶桑化学工業株式会社) 24. 10月. 1995 (24. 10. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 3-124722, A (三井東圧化学株式会社) 28. 5月. 1991 (28. 05. 91) 特許請求の範囲 & US, 5059673, A & KR, 9306918, B1 & EP, 422836, A1	1-24
A	JP, 61-115927, A (三井東圧化学株式会社) 3. 6月. 1986 (03. 06. 86) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 9-194589, A (三井東圧化学株式会社) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/53374 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 18/73, 18/75, 千 299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山田国博 (YAMADA, Kunihiro) [JP/JP]. 鳥巢正昭 (TORISU, Masaaki) [JP/JP]; 千 836-0817 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 伊藤尚登 (ITOU, Hisato) [JP/JP]; 千 247-0006 神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00406
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 23 日 (23.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-13786 2000 年 1 月 24 日 (24.01.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 千 100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川那部 恒 (KAWANABE, Hisashi) [JP/JP]. 女鹿 泉 (MEGA, Izumi) [JP/JP]. 山崎 聡 (YAMASAKI, Satoshi) [JP/JP];
- (74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 千 107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: URETHANE RESIN COMPOSITION FOR SEALING OPTOELECTRIC CONVERSION DEVICES

(54) 発明の名称: 光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物

(57) Abstract: A urethane resin composition for sealing optoelectric conversion devices which is prepared from a component (A) containing an isocyanate compound and a component (B) containing a hydroxyl compound, characterized in that the isocyanate compound is at least one compound selected from the group consisting of aromatic isocyanates having structures where none of the isocyanate groups are bonded directly to the benzene rings, aliphatic isocyanates, alicyclic isocyanates, and derivatives of them.

(57) 要約:

本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とから得られる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であり、イソシアネート基を有する化合物をイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を用いたことを特徴とする。

WO 01/53374 A1



## 明 細 書

## 光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂並びに該ウレタン系樹脂組成物、その用途およびそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、耐候性に優れ着色が少ない光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂、作業性が良好な光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物、該ウレタン系樹脂を封止材として用いた光電変換装置、発光または受光装置、その用途およびそれらの製造方法、発光ダイオードランプとその製造方法に関する。

## 背景技術

従来、ダイオード、トランジスタ、ICなどの光半導体を外気から遮断するため、金属、セラミック、ガラス等を用いた気密封止あるいは樹脂を用いた樹脂封止が行われてきた。このうち、気密封止は信頼性に優れているが、製造コストが高いのが問題点である。このため、低コストで製造することができる樹脂封止が広く行われている。この封止材としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などが用いられてきた。

とりわけ発光ダイオード(LED)などの発光素子の封止材としては、a)耐湿性、b)絶縁性、c)耐熱性、d)成形性および作業性、e)機械強度、f)純度、g)耐薬品性、h)光透過率等の特性が必要である。これまで、LEDなどの発光素子の封止材としてはエポキシ樹脂組成物が主に用いられており、エポキシ樹脂と硬化剤と硬化促進剤と離型剤を含有するエポキシ樹脂組成物を用いてトランスファー成形等により比較的簡単に形成することができる。例えば、このようなエポキシ樹脂組成物には、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型等のエポキシ樹脂、あるいはオルトクレゾール、フェノール等のノボラック型エポキシ樹脂、および脂環式系エポキシ樹脂等が知られ、硬化剤としては、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸等の酸無水物、あるいはフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン等とホルムアルデヒド等とを縮合

反応させて得られるノボラック型樹脂、この他にアミン系の硬化剤等を用いた半導体素子封止用エポキシ樹脂組成物が知られている。

他方、イソシアネート化合物と活性水素化合物を用いた反応型のLEDの封止材が知られている。例えば、芳香族チオール化合物および脂肪族チオール化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物とポリイソシアネート化合物とを含む液状物の重合体で封止されてなる発光または受光装置が知られている。また、多官能イソシアネート化合物とメルカプト基を有するイソシアヌル酸エステル化合物とを含有する液状の重合体で封止されてなることを特徴とする発光または受光装置も知られている。さらには1, 3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼンと4-メルカプトメチルー3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジチオールとを反応させて得られる高屈折率樹脂を少なくとも発光素子の光取出し面に被覆させて封止樹脂に内在させてなる半導体発光装置も知られている。

しかし、これらのうち、シリコン樹脂は基材に対する接着強度に劣り、樹脂にべたつきが残りやすい傾向がある。ポリエステル樹脂は硬化後の収縮が大きく、耐加水分解性に劣るという問題点がある。一方、一般にLEDの発光素子の封止材料として用いられるエポキシ樹脂は、樹脂を10～20時間程度の長時間にわたって加熱して硬化させるため、生産性に劣るうえ、硬化時間を短縮させた場合では、反応熱により温度が急上昇し反応を制御できなくなるという問題点がある。さらに、反応後の硬化収縮が大きく、急速に起こるため、硬化物にクラックが入ったりすることがある。さらには、熱または光による着色があり、光透過率が低下しLEDの性能を低下させること、表面実装型LEDを封止する際に表面が硬化しない等の問題点があった。

また、ウレタン(メタ)アクリレートを用いた樹脂組成物では、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステルを一旦製造し、その後ポリオールと有機ポリイソシアナートとフッ素含有(メタ)アクリル酸エステルとを反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートを含む樹脂組成物が知られているが、これは反応が2段階であり、LED用封止材としては工業的に不利である。また、得られた樹脂の屈折率が比較的低くなる傾向がある。



さらに、イソシアネート化合物と分子内に硫黄を含有する活性水素化合物から得られるウレタン系封止材は高い屈折率と透明性が得られるが、硫黄を含有するため耐候安定性に劣り、LED化した場合、電圧の印加に伴い、LEDランプ中に使用される銀製部位が硫化され、黒化しやすいという傾向がある。

#### 発明の開示

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、発光ダイオード等の光電変換素子の封止材として有用な剛性、屈折率、耐候安定性を有した光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂及び組成物、光電変換装置、発光または受光素子、発光ダイオード（LED）ランプ、及びその製造方法を提供することを目的としている。

すなわち、本発明は、以下の（１）乃至（２４）のものである。

< 1 > １） ヘリウム光源の d 線を用いて測定した屈折率が 1.45 以上であり、

２） ガラス転移温度（ $T_g$ ）が 75℃ 以上であり、

３） カーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーターで 600 時間照射後に測定した  $\Delta E$  が 1.5 以下、  
である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

< 2 > 相対湿度 90%、80℃ の恒温槽で 300 時間処理後の  $\Delta E$  が 1.5 以下である < 1 > 記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

< 3 > S 原子の含有量が 500 ppm 以下である < 1 >、< 2 > のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

< 4 > アルカリ金属原子の含有量が 10 ppm 以下である < 1 > 乃至 < 3 > のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

< 5 > 少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（B）とからなる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であって、前記成分（A）中のイソシアネート基を有する化合物が、

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに

(iv) (i) 乃至 (iii) いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<6> 前記イソシアネート基を有する化合物が前記 (i) 乃至 (iii) のイソシアヌレート変性体またはプレポリマーである <5> 記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<7> 20℃において前記成分 (A) と前記成分 (B) を混合した際の混合初期粘度が 10 mPa・s 以上 10000 mPa・s 以下である <5>、<6> いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<8> 前記成分 (A) と前記成分 (B) の混合後の粘度が、混合初期粘度の 2 倍に達するまでの時間が 2 時間以上 20 時間以下である <5> 乃至 <7> のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<9> 前記イソシアネート基を有する化合物が多環式脂環族ポリイソシアネートまたはその変性体である <5> ~ <8> いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<10> 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが下記一般式 [I]



[式 [I] 中、m、n はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数を表す] で表される多環式脂環族ジイソシアネートである、<9> に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<11> 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが前記式 [I] 中の m、n がとも

に 1 である多環式脂環族ジイソシアネートである<10>に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<12> 前記イソシアネート基を含有する化合物がジイソシアナトメチルベンゼン、ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン、4, 4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンの群から選ばれる少なくとも1種である<5>に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<13> 前記ヒドロキシル基を有する化合物が少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物である<5>~<12>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<14> 前記少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物中のアルカリ金属原子の含有量が10ppm以下である<12>、<13>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<15> 硬化後のガラス転移温度が少なくとも75℃である<5>~<14>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<16> 硬化後のヘリウム光源のd線による屈折率が1.45~1.80である<5>~<15>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<17> 硬化後のカーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーター600時間照射後に測定した $\Delta E$ が1.5以下、

相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後の $\Delta E$ が1.5以下、

S原子の含有量が500ppm以下、

アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下である<5>、<16>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<18> 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物で硬化封止して得られる光電変換装置であって、前記成分(A)中のイ

ソシアネート基を有する化合物が

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに

(iv) (i) 乃至 (iii) いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置。

<19> 光電変換素子が、発光または受光素子である<18>に記載の光電変換装置。

<20> 光電変換素子が発光ダイオードである<19>に記載の光電変換装置。

<21> イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物を加熱反応硬化させることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに

(iv) (i) 乃至 (iii) いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法。

<22> 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物で反応硬化封止する光電変換装置の製造方法であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに  
(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置の製造方法。

<23> 光電変換素子が発光または受光素子である<22>に記載の光電変換装置の製造方法。

<24> 光電変換素子が発光ダイオードである<23>に記載の光電変換装置の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は光電変換素子封止材用に好適なウレタン系樹脂及びウレタン系樹脂組成物、該ウレタン系樹脂により封止した光電変換装置、並びにこれらの製造方法に関わるものである。

##### [光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂]

本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は

- 1) ヘリウム光源のd線を用いて測定した屈折率が1.45以上であり、
  - 2) ガラス転移温度( $T_g$ )が75℃以上であり、
  - 3) カーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーター600時間後に測定した $\Delta E$ が1.5以下、
- である。

この光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は

- 4) 相対湿度90%、80℃の恒温槽で300時間処理後の $\Delta E$ が1.5以下であることが好ましい。

この光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は

- 5) S原子の含有量が500ppm以下であることが更に好ましい。

この光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂はアルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることが特に好ましい。

本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は少なくとも2つのイ

ソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（B）とからなるものであり、前記成分（A）中のイソシアネート基を有する化合物が、

（i）いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

（ii）脂肪族ポリイソシアネート、

（iii）脂環族ポリイソシアネート、ならびに

（iv）（i）乃至（iii）いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物である。

前記イソシアネート基を有する化合物が前記（i）乃至（iii）のイソシアヌレート変性体またはプレポリマーであることが好ましい。

また20℃において前記成分（A）と前記成分（B）を混合した際の混合初期粘度が10mPa・s以上10000mPa・s以下であることが好ましい。

前記成分（A）と前記成分（B）の混合後の粘度が、混合初期粘度の2倍に達するまでの時間が2時間以上20時間以下であることも好ましい。

前記イソシアネート基を有する化合物が多環式脂環族ポリイソシアネートまたはその変性体であることが好ましい。

前記多環式脂環族ポリイソシアネートが下記一般式 [I]



〔式 [I] 中、m、nはそれぞれ独立に1～5の整数を表す〕で表される多環式脂環族ジイソシアネートであることが更に好ましい。

前記多環式脂環族ポリイソシアネートが前記式 [I] 中のm、nがともに1である多環式脂環族ジイソシアネートであることが特に好ましい。

前記イソシアネート基を含有する化合物がジイソシアナトメチルベンゼン、

ビス（１－イソシアナト－１，１－ジメチル）ベンゼン、４，４´－ジイソシアナトージシクロヘキシルメタン、１－イソシアナト－３，５，５－トリメチル－３－イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンの群から選ばれる少なくとも１種であることがもっとも好ましい。

前記ヒドロキシル基を有する化合物が少なくとも２つのヒドロキシル基を有する化合物であることが好ましい。

前記少なくとも２つのヒドロキシル基を有する化合物中に含有される、アルカリ金属原子の含有量が１０ppm以下であることが更に好ましい。

本発明の光電変換装置は光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（Ｂ）とからなる組成物を用いて硬化封止して得られる光電変換装置であり、前記成分（Ａ）中のイソシアネート基を有する化合物が

（ｉ）いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

（ii）脂肪族ポリイソシアネート、

（iii）脂環族ポリイソシアネート、ならびに

（iv）（ｉ）乃至（iii）いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも１つの化合物である。

光電変換素子としては、発光または受光素子であることが好ましい。

光電変換素子が発光ダイオードであることが好ましい。

本発明に用いられる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、前述の通り少なくとも２つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を含有する成分（Ｂ）とからなり、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを混合することによって得られるものである。通常、成分（Ｂ）はポリオールを含有しており、成分（Ａ）、成分（Ｂ）のいずれにおいても必要に応じてその他添加剤を含有してもよい。

以下、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物、発光および受光素子および発光ダイオード（ＬＥＤ）ランプ、その製造方法について具体的に説明す

る。

〔光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物〕

本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（Ｂ）とからなる。

イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（Ｂ）との混合比は、成分（Ａ）中のイソシアネート基と成分（Ｂ）中のヒドロキシル基とのモル比（ $\text{NCO}/\text{OH}$ 比）が通常 0.5～2.5 となるように混合し、0.6～1.8 となるようにするのが好ましく、0.8～1.3 となるように混合するのがより好ましい。

本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物を硬化して得られるウレタン系樹脂は、そのガラス転移温度が好ましくは少なくとも 75℃、さらに好ましくは少なくとも 85℃、最も好ましくは少なくとも 90℃であることが望ましい。発光ダイオード（LED）を封止する場合はガラス転移温度は高いほど好ましいが、本発明の技術を用いた場合ではガラス転移温度の上限は 200℃程度である。ガラス転移温度が少なくとも 75℃であると、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の耐熱および耐候性が増すとともに、弾性率がより向上し、作成した発光ダイオード（LED）ランプの耐久性も向上するので好ましい。

また、本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂はそのヘリウムの d 線（587.6 nm）による屈折率が好ましくは 1.45～1.80 であり、より好ましくは 1.46～1.75 であり、最も好ましくは 1.48～1.70 であることが望ましい。屈折率が 1.45～1.80 の範囲にあると光の取り出し効率と屈折率の波長依存性とのバランスに優れるので好ましい。

また、カーボンアークランプを用いてサンシャインウェザオメータ 600 時間照射後に測定した  $\Delta E$  が 1.5 以下であることが好ましく、1.2 以下が更に好ましく、1.0 以下が特に好ましい。 $\Delta E$  が 1.5 を超えると肉眼で感知し得るほどの色差となり、光電変換素子封止用ウレタン系樹脂の透明性が失われる



ので好ましくない。 $\Delta E$ が1.5以下であるとその差は感知できないか、感知できたとしても極めてわずかの差にとどまるので好ましい。

相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後の $\Delta E$ が1.5以下であることが好ましく、1.2以下が更に好ましく、1.0以下が特に好ましい。さらに、本発明のウレタン系光電変換素子封止材用は、90℃、80%RHの条件下で600時間経過後の $\Delta E$ が1.5以下のものが好ましく、更に好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.0以下であるのが望ましい。 $\Delta E$ が1.5を超えると肉眼で感知し得るほどの色差となり、光電変換素子封止用ウレタン系樹脂の透明性が失われるので好ましくない。 $\Delta E$ が1.5以下であるとその差は感知できないか、感知できたとしても極めてわずかの差にとどまるので好ましい。

組成物中のS原子の含有量は500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下が更に好ましく、100ppm以下が特に好ましい。S原子の含有量が500ppmよりも高いと、日光、紫外線等の照射により、封止材組成物の黄変、褐変が大きいという不都合がある。また、硫黄原子が銀などの金属成分と反応することがある。

組成物中のアルカリ金属原子の含有量は、10ppm以下が好ましく、5ppm以下が更に好ましく、3ppm以下が特に好ましい。アルカリ金属成分の含有量が10ppmよりも高いと通電時にイオンによる電気漏洩が生じやすくなり、電気特性が悪化しやすいという傾向がある。アルカリ金属成分の含有量を10ppm以下とすることで、成分(A)と(B)の混合攪拌時の反応性が安定するとともに、樹脂の耐候安定性、さらにはLEDなどを封止しランプ化したときの耐候安定性、電気特性が向上するので好ましい。

#### <成分(A)>

本発明に使用する成分(A)に含有されるイソシアネート基を有する化合物とは通常、イソシアネート基を有する有機化合物であり、

(i) イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、

(ii) 脂肪族イソシアネート、  
(iii) 脂環族イソシアネート、  
(iv) それらの混合イソシアネートまたはイソシアヌレート、カルボジイミドやウレトンイミン、ウレトジオン、アロファネート、ビウレットなどのポリイソシアネートの誘導体等やイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー等が挙げられる。

この中でも分子中に2個以上イソシアネート基を有するイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、および脂環族ポリイソシアネート化合物やそのイソシアヌレート、カルボジイミド、ウレトンイミン、ウレトジオン、アロファネート、ビウレットなどのポリイソシアネートの誘導体、分子内に2個以上の分子末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートを化学量論的に過剰の条件でヒドロキシル基を有する化合物と反応させることにより得られたイソシアネート基末端を有するウレタンプレポリマー等が好ましい。特に、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の耐熱性を向上させる観点から、前記ポリイソシアネートの誘導体、およびイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの使用が好ましい。

(イソシアネート基を有する化合物 (イソシアネート))

成分(A)に用いるイソシアネート基を有する化合物は、イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、および脂環族イソシアネートを用いることができる。好ましくは、分子内に2個以上の分子末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートを用いる。

本発明の、イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、および脂環族イソシアネート、それらの混合イソシアネートまたはイソシアヌレート、カルボジイミドやウレトンイミン、ウレトジオン、アロファネート、ビウレットなどのイソシアネートの誘導体等やイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー等を用いることで、可使時間、作業性を確保し、さらに耐候安定性を付与することができる。

イソシアネート基を有する化合物として、イソシアネート基がベンゼン環に直結した構造をもつ芳香族イソシアネートを使用した場合には、ポリオールとの反応性が速く、所望の可使時間を確保できなくなるという問題点がある。また、日光、紫外線等の照射により、封止材組成物の黄変が著しいという不都合があるが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、本発明の光電変換素子封止用ウレタン系樹脂組成物中のイソシアネート基を有する成分(A)として、イソシアネート基が芳香環に直結した構造をもつ芳香族イソシアネートを併用してもよい。

イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する、イソシアネート基を有する化合物(i)としては、例えば、1, 3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(m-XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(p-XDI)、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン(m-TMXDI)、1, 4-ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン(p-TMXDI)、1-イソシアナトメチル-3-(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン、1-イソシアナトメチル-4-(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン、1, 4-ジ(イソシアナトエチル)ベンゼン等が挙げられる。

脂肪族イソシアネート(ii)としては、例えば、1, 5-ジイソシアナトペンタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1, 4-ジイソシアナトペンタン、1, 6-ジイソシアナト-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-3, 3, 5-トリメチルヘキサン、1, 12-ジイソシアナトドデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン等が挙げられる。

脂環族イソシアネート(iii)としては、単環式或いは多環式脂環族イソシアネートが挙げられる。単環式脂環族イソシアネートとしては、例えば、1, 3-ジイソシアナト-6-メチルシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナト-2-メチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジ

イソシアナトメチルシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトエチルシクロヘキサン、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、4, 4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン (H12MDI)、1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン (m-H6XDI)、1, 4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン (p-H6XDI)、1-イソシアナト-1-メチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、1-イソシアナト-1-メチル-4-イソシアナトメチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリイソシアナトメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

多環式脂環族イソシアネートとしては、例えば、2, 5-ジイソシアナトメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ジイソシアナトメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 5-ジイソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ジイソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 5-ジイソシアナトプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ジイソシアナトプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 5-ジイソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ジイソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 5-ジイソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ジイソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトエチル-5-イソシアナトプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトエチル-6-イソシアナトプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトエチル-5-イソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトエチル-6-イソシアナト

ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトエチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトエチル-6-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトブチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2-イソシアナトブチル-6-イソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、

5. 5-ジイソシアナトメチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、6. 6-ジイソシアナトメチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 5-ジイソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 6-ジイソシアナトエチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 5-ジイソシアナトプロピルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 6-ジイソシアナトプロピルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 5-ジイソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 6-ジイソシアナトブチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 5-ジイソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2. 6-ジイソシアナトペンチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン、

3. 8-ジイソシアナトメチルトリシクロ [5. 2. 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン、3. 9-ジイソシアナトメチルトリシクロ [5. 2. 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン、4. 8-ジイソシアナトメチルトリシクロ [5. 2. 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン、4. 9-ジイソシアナトメチルトリシクロ [5. 2. 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン、

3-イソシアナトメチル-8-イソシアナトエチルトリシクロ [5. 2. 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン、3-イソシアナトメチル-9-イソシアナトエチルトリシクロ [5. 2. 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン、4-イソシアナトメチル-8-イソシアナトエチルトリシクロ

[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4-イソシアナトメチル-9-イソシアナトエチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、

3, 8-ジイソシアナトエチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、3, 9-ジイソシアナトエチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 8-ジイソシアナトエチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 9-ジイソシアナトエチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、

3, 8-ジイソシアナトプロピルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、3, 9-ジイソシアナトプロピルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 8-ジイソシアナトプロピルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 9-ジイソシアナトプロピルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、

3, 8-ジイソシアナトブチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、3, 9-ジイソシアナトブチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 8-ジイソシアナトブチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 9-ジイソシアナトブチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、

3, 8-ジイソシアナトペンチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、3, 9-ジイソシアナトペンチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 8-ジイソシアナトペンチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、4, 9-ジイソシアナトペンチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカン、

3, 7-ジイソシアナトメチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、3, 8-ジイソシアナトメチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 7-ジイソシアナトメチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 8-ジイソシアナトメチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、

3-イソシアナトメチル-7-イソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、3-イソシアナトメチル-8-イソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4-イソシアナトメチル-7-イソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4-イソシアナトメチル-8-イソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、

3, 7-ジイソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、3, 8-ジイ

ソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 7-ジイソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 8-ジイソシアナトエチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、

3, 7-ジイソシアナトプロピルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、3, 8-ジイソシアナトプロピルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 7-ジイソシアナトプロピルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 8-ジイソシアナトプロピルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、

3, 7-ジイソシアナトブチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、3, 8-ジイソシアナトブチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 7-ジイソシアナトブチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 8-ジイソシアナトブチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、

3, 7-ジイソシアナトペンチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、3, 8-ジイソシアナトペンチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 7-ジイソシアナトペンチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、4, 8-ジイソシアナトペンチルビシクロ [4, 3, 0<sup>1,6</sup>] ノナン、

2-イソシアナトメチル-3-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、

2-イソシアナトメチル-2-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、

2-イソシアナトメチル-3-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトエチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトエチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、

2-イソシアナトメチル-2-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトエチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトエチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン

等が挙げられる。

これらのイソシアネートは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

これらのイソシアネートの中でも、好ましくは、1, 3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(m-XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(p-XDI)、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン(m-TMXDI)、1, 4-ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン(p-TMXDI)、4, 4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン(H12MDI)、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(m-H6XDI)、1, 4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(p-H6XDI)、および式 [I] で表される多環式脂環族イソシアネートである。

最も好ましくは1, 3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(m-XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(p-XDI)、1, 3-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(m-H6XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(p-H6XDI) ビシクロ環を有する2, 5-ジイソシアナトメチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジイソシアナトメチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタンであり、これら単独またはこれらの混合物である。

また、これらのポリイソシアネートの誘導体(vi)、例えば、イソシアヌレート、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレタン変性体等の脂肪族および/または脂環族のポリイソシアネート誘導体も好ましく使用できる。

#### (イソシアネートの製造法)

前記イソシアネートの製造法としては特に限定されるものではないが、例えば、2, 5-ジイソシアナトメチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタンおよび/または2, 6-ジイソシアナトメチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタンであれば、特開平3-220167号公報に記載の、酢酸イソアミルとオルトジクロルベンゼンの混合溶媒を用い、2, 5-および/または2, 6-ジアミノメチ



ルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンと塩酸ガスで2. 5-および/または2. 6-ジアミノメチルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンの塩酸塩を得たのち、160℃でホスゲンを理論量の約2. 2倍吹き込み、ホスゲン化を行い、反応終了後、不活性ガスを吹き込み系内のホスゲンを除去、その後溶媒を除き、減圧下精留する方法等で製造される。

(イソシアネート誘導体 (vi))

本発明に用いられるイソシアネート誘導体は通常、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の一部を反応させたものであり、例えば、前記イソシアネートの二量化によって生じるウレトジオン、三量化によって生じるイソシアヌレート、イソシアネートとウレタンの反応によって得られるアロファネート、イソシアネートとウレアの反応によって得られるビウレット、2つのイソシアネート基からの脱炭酸によって得られるカルボジイミド、カルボジイミドとイソシアネートの反応によって生じるウレトンイミンなどが挙げられる。これらは、反応液をそのまま用いてもよいし、公知の滴下式の薄膜蒸発装置などを用いて、未反応成分や溶媒等を除去してから用いてもよい。

(イソシアネート誘導体の製造法)

前記イソシアネート誘導体の製造法としては、たとえばイソシアネートの三量化によって生じるイソシアヌレートであれば、ポリイソシアネートにホスフィン類やリチウム、カリウム等のアルカリ金属の塩を添加し、20～150℃で反応することによって得ることができる。また、2つのイソシアネート基から脱炭酸によって生じるカルボジイミドであれば、トリアルキルホスフィンを触媒として用い、150～220℃で反応することによって得ることができる。

(イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー製造に用いられるヒドロキシル基を有する化合物)

前記ウレタンプレポリマーの調製に用いられるヒドロキシル基を有する化合物は、通常のイソシアネートとポリオール等のヒドロキシル基を有する化合物とから得られるポリウレタン樹脂の調製に用いられる化合物を用いることがで

きる。

本発明で使用するヒドロキシル基を有する化合物とは、具体的には水やポリオール（分子末端に2個以上のヒドロキシル基を有する化合物）のようなイソシアネートと反応するヒドロキシル基を有する化合物である。

ポリオールとしては比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、あるいはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変性物を例示することができる。

より具体的には比較的低分子量の多価アルコールとしてはエチレングリコール（EG）、ジエチレングリコール（DEG）、プロピレングリコール（PG）、ジプロピレングリコール（DPG）、1, 3-ブタンジオール（1, 3-BD）、1, 4-ブタンジオール（1, 4-BD）、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール、NPG）、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールおよび1, 3-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 2-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 2-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 3-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 4-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 2-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1, 3-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1, 4-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、2, 5-ジヒドロキシメチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジヒドロキシメチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、3, 8-ジヒドロキシメチルトリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2</sup>.

<sup>6</sup>] デカン、3，9-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5，2，1，0<sup>2，6</sup>] デカン、4，8-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5，2，1，0<sup>2，6</sup>] デカン等の2価アルコール、グリセリン、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1，3-ジオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1，3-ジオール (TM P)、1，2，5-ヘキサントリオール、1，2，6-ヘキサントリオール、1，2，3-シクロヘキサントリオール、1，3，5-シクロヘキサントリオール等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、グルコース、シュクロース、フルクトース、ソルビトール、1，2，3，4-シクロヘキサントテロール、1，2，4，5-シクロヘキサントテロール、シクロヘキサンペントール (クエルシトール)、シクロヘキサンヘキソール (イノシトール)、キシリトール等の4価以上の多価アルコールが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては例えば、比較的低分子量の多価アルコール1種または2種以上あるいはエチレンジアミンなどの脂肪族あるいは芳香族ポリアミンにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の1種または2種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオールおよびテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) 等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等あるいはその他の低分子ポリオールの1種または2種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合およびカプロラクトン等を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

ポリカーボネートポリオールとしては1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール等の多価アルコールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の縮合反応より得られるポリカーボネートジオールが挙げられる。

ポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールの変性物としては、前

記の公知のポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物を重合して得たポリマー分散ポリオール等が挙げられる。

ヒドロキシル基含有化合物のなかではポリオールが好ましく、材料粘度が低く、得られる光電変換装置の耐水性が一層向上することから、比較的低分子量の多価アルコールやポリエーテルポリオールがより好ましい。

これらのヒドロキシル基含有化合物は1種単独でまたは必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。

(イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成方法)

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成方法には特に限定はないが、例えば、イソシアネート基をヒドロキシル基に対して、化学量論的に過剰量を用い、ヒドロキシル基含有化合物と一括してブレンドするか、またはいずれか一方を先に仕込み、他を後から添加して、いずれも10～130℃で1～150時間反応させることにより得ることができる。また、反応速度を向上させるため、公知の触媒を添加して反応させてもよい。

<成分(B)>

本発明に係る成分(B)は、ヒドロキシル基を有する化合物を含有し、通常、1分子中に少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物を含有している。これらヒドロキシル基を有する化合物の中ではポリオールが好ましい。

さらに、成分(B)に含有されるヒドロキシル基を有する化合物は、ヒドロキシル基を有する化合物をイソシアネート基に対して、化学量論的に過剰量を用い反応させた、ヒドロキシル基末端を有するウレタンプレポリマーであってもよい。

また、成分(B)には、必要に応じて触媒、希釈剤、架橋剤を含有してもよい。

さらに、成分(B)には充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等を含有してもよい。これらの、その他添加剤は本発明の効果を損なわない範囲であれば、配合量の一部または全量を成分(A)に配合し

てもよい。

・ポリオール

成分(B)に用いられるポリオールとしては、前記成分(A)のウレタンプレポリマーに用いられるものと同じでも異なっても良く、それらを単独で用いても複数を併用しても良い。

ポリオールとしては比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールあるいはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変性物を例示することができる。

これらのポリオールは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

(多価アルコール)

より具体的には比較的低分子量の多価アルコールとしてはエチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、プロピレングリコール(PG)、ジプロピレングリコール(DPG)、1, 3-ブタンジオール(1, 3-BD)、1, 4-ブタンジオール(1, 4-BD)、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール、NPG)、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールおよび1, 3-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 2-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 2-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 3-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 4-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 2-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1, 3-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1, 4-ビスヒ

ドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、2, 5-ジヒドロキシメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジヒドロキシメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、3, 8-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカン、3, 9-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカン、4, 8-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカン等の2価アルコール、グリセリン、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-ジオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオール (TM P)、1, 2, 5-ヘキサントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-シクロヘキサントリオール、1, 3, 5-シクロヘキサントリオール等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、グルコース、シュークロース、フルクトース、ソルビトール、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトロール、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトロール、シクロヘキサンペントール (クエルシトール)、シクロヘキサンヘキソール (イノシトール)、キシリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリン等の4価以上の多価アルコールが挙げられる。

(ポリエーテルポリオール)

ポリエーテルポリオールとしては比較的分子量の多価アルコール1種または2種以上あるいはエチレンジアミンなどの脂肪族あるいは芳香族ポリアミンにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド等の1種または2種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオールおよびテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) 等が挙げられ、そのヒドロキシル基価は50~1000mg KOH/gであるものが好ましい。そのポリエーテルポリオールの製造法として、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等の塩基触媒の存在下、アニオン重合を行い粗製ポリオールを得たのち、水洗、または酸により脱触媒を行なう方法が挙げられる。また、国際公開WO 00/23500号公報記載の、分子内にP=N結合を有する化合物、たとえばホスファゼン化合物、ホスファゼニウム化合物あるい

はホスフィンオキサイド化合物を触媒としてアルキレンオキサイドの付加重合を行い、粗製ポリエーテルポリオールを得たのち、粗製ポリオールをケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、及びシリカゲルから選ばれた少なくとも1種の吸着剤を用いた方法により脱触媒する方法によっても得られる。

本発明の成分(B)に用いられるポリオールとしては、多価アルコールおよびポリエーテルポリオールが好ましい。

特に、ポリエーテルポリオールの製造においては、アルカリ金属化合物を触媒とする方法が最も広く用いられている。その際、本発明において成分(B)中に使用される少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物は、好ましくはその化合物中に含有される、アルカリ金属化合物中のアルカリ金属成分の含有量が10ppm以下、より好ましくは5ppm以下、最も好ましくは3ppm以下であるものである。アルカリ金属成分の含有量が10ppmよりも高いと通電時にイオンによる電気漏洩が生じやすくなり、電気特性が悪化しやすいという傾向がある。アルカリ金属成分の含有量を10ppm以下とすることで、成分(A)と(B)の混合攪拌時の反応性が安定するとともに、樹脂の耐候安定性、さらにはLEDなどを封止しランプ化したときの耐候安定性、電気特性が向上するので好ましい。

ポリエーテルポリオール以外のポリオールとしては以下の化合物が例示できる。

(ポリエステルポリオール)

ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等あるいはその他の低分子ポリオールの1種または2種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合およびカプロラクトン等を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

(ポリカプロラクトンポリオール)

$\epsilon$ -カプロラクトンと多価アルコールより得られるポリオールであり、通常、数平均分子量が500乃至4000、ヒドロキシル基価が30乃至240mg KOH/g程度である。多価アルコールとしては、上記ポリエステルポリオールに用いられる多価アルコールを用いることができる。

(ポリカーボネートポリオール)

1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の多価アルコールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の縮合反応より得られる直鎖脂肪族のジオールであり、通常、ヒドロキシル基価は60乃至200mg KOH/g程度である。

(ポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールの変性物)

ポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールの変性物としては、前記の公知のポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物を重合して得たポリマーポリオール等が挙げられる。

(ポリマー分散ポリオール)

本発明のポリエーテルポリオールとしてポリマー分散ポリオールを用いてもよい。このポリマー分散ポリオールはポリエーテルポリオール中で、アクリロニトリルやスチレン等のエチレン性不飽和基含有モノマーをアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を用いて、分散重合したビニルポリマー粒子分散ポリオールである。ポリエーテルポリオール中に占めるポリマー濃度は、2乃至50質量%程度である。本発明において使用する場合は、ポリマー濃度が10乃至40質量%のものが好ましい。ビニルポリマーとして、スチレンを少なくとも30質量%含有するポリマー分散ポリオールが好ましい。

(ヒドロキシル基末端ウレタンプレポリマーの合成方法)

ヒドロキシル基末端ウレタンプレポリマーの合成方法には特に限定はなく、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと同様の方法で合成すればよい。例えば、ヒドロキシル基をイソシアネート基に対して化学量論的に過剰量を用い、イソシアネート基含有化合物と一括してブレンドするか、またはいずれか



一方を先に仕込み、他を後から添加して、いずれも10～130℃で1～150時間反応させることにより得ることができる。

また、反応速度を向上させるため、公知の触媒を添加して反応させてもよい。

(触媒)

本発明において、イソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物との反応において必要に応じ用いられる触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫オキシド等の有機錫化合物、テトラブチルチタネート等の有機チタン化合物、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛などの有機鉛化合物、ネオデカン酸ビスマス、オクチル酸ビスマス等の有機ビスマス化合物などの有機金属系触媒、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジメチルイミダゾール等の第三級アミンが挙げられる。これらの触媒は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中では、有機金属系触媒が好ましく、有機錫系触媒がより好ましい。触媒を使用する場合の触媒使用量は、イソシアネート化合物に対して、0.001～5重量%、好ましくは0.01～2重量%であるが、発光ダイオードランプ用としては触媒を使用しないのがより好ましい。

(希釈剤)

本発明において、イソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物との反応において必要に応じて用いられる希釈剤としては、特に限定されないが、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ブタノン、石油エーテル、n-ヘキサン、トルエン、キシレン、ミネラルスピリットなど沸点が比較的高く、相溶性を確保できるものが好ましい。

(架橋剤)

本発明において、必要に応じて用いられる架橋剤としては、特に限定されず、通常のポリウレタン樹脂組成物の製造に用いられる架橋剤を用いることができる。このような架橋剤としては、たとえば、ジ(アミノメチル)ベンゼン、1

ーアミノー 3, 5, 5-トリメチルー 3-アミノメチルシクロヘキサン、ビス(アミノメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、ジアミノジフェニルメタンとそのポリメリック品のようなポリアミン類が挙げられる。

これら触媒、希釈剤、架橋剤等は、必要に応じて、ウレタン系樹脂の製造に用いても良い。

#### [光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造法]

本発明に係る、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は、前記イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を含有する化合物を含有する成分(B)とを混合し、反応させることによって製造することができる。

また、本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は樹脂中に気泡が混入しないよう、原料組成物を十分に減圧脱泡処理を行なうことが好ましい。その条件は特に限定されるものではないが、たとえば10～100℃、30kPa以下で3～60分間行なう条件が挙げられる。

また、成分(B)に含有される水分は少ないほど好ましい。成分(B)中のポリオール中に含有される水分は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは300ppm以下、最も好ましくは200ppm以下である。

さらに、成分(B)に添加するその他助剤についても含有される水分量が少ないことが好ましい。ポリオール、その他助剤は使用に際し、予め減圧脱水などを施し、脱水しておくのが好ましい。

混合方法は特に限定はされず、成分(A)及び成分(B)の二液をスタチックミキサーなどを用いて低圧で攪拌混合、吐出してもよいし、高圧にて衝突混合してもよい。また、本発明の光電変換素子封止剤用ウレタン系樹脂組成物はイソシアネートがベンゼン環に直結しない構造を持つ芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一つのイソシアネートを用いているため、反応が穏やかであり、予め混合後、貯槽等に貯蔵して必要量を使用することもできる。

成分（Ｂ）中にポリオールを２種以上併用する場合は、あらかじめ混合してからイソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）と混合するのが好ましく、相溶することがより好ましい。

イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（Ｂ）との混合比は、成分（Ａ）中のイソシアネート基と成分（Ｂ）中のヒドロキシル基とのモル比（ $\text{NCO}/\text{OH}$ 比）が通常 0.5～2.5 となるように混合し、0.6～1.8 となるようにするのが好ましく、0.8～1.3 となるように混合するのがより好ましい。

成形（硬化）温度は特に限定されないが、通常  $5^{\circ}\text{C}$ ～ $220^{\circ}\text{C}$  であり、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$  であるのが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$  で行うのがより好ましい。

成形時間は、１分～１０時間が好ましく、１時間～７時間がより好ましい。更に  $40^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$  で１時間～１２時間アフターキュアすることが好ましい。

#### 〔光電変換装置およびその製造方法〕

本発明の光電変換装置に用いられる光電変換素子は特に制限されず、たとえば発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子、ＣＣＤ、太陽電池等が挙げられる。

本発明の光電変換装置はその使用用途に合わせ、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を含有する化合物を含有する成分（Ｂ）とを混合して樹脂組成物を調製し、光電変換素子の目的部位に該組成物を供与して封止し、硬化することによって製造することができる。

#### ＜発光または受光装置およびその製造方法＞

本発明に係る発光または受光装置に用いられる発光または受光素子は特に制限されず、上記の光電変換装置のうち、たとえば発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子、ＣＣＤ等である。

本発明の発光または受光装置はその使用用途に合わせ、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（Ａ）とヒドロキシル基を含有する化合物を含有する成分（Ｂ）とを混合して樹脂組成物を調製し、発光または受光素子の目的

部位に該組成物を供与して封止し、硬化することによって製造することができる。

#### ＜発光ダイオード（LED）ランプおよびその製造方法＞

本発明に係る発光ダイオード（LED）ランプは、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する成分（B）とからなる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物に、必要に応じて、たとえば、「イルガノックス」#1010、1076（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社登録商標）、「ヨシノックス」BHT、BB、GSY-930（ウェルファイド（株）登録商標）、「チヌビン」327、328、B-75チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社登録商標）、「トミソープ」800（ウェルファイド（株）登録商標、吉富ファインケミカル社製）、「サノール」LS-770、744、765（三共（株）登録商標）、「スミライザー」GA-80（住友化学工業（株）登録商標）のような酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等の添加剤を任意に添加した調製物を用いて、型内で発光ダイオードを封止、硬化し得られるものである。これら酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等の添加剤は予め成分（A）又は（B）中に含有させても、別途添加しても良い。成分（B）に添加するのが一般的である。

発光ダイオードを製造するための型の材質については特に制限はなく、金属、ガラス、樹脂等を用いればよいが、硬化後の発光ダイオードランプの型からの脱型作業を考慮すると、金属、ガラスにフッ素樹脂等のコーティングを施すか、離型剤を塗布して使用する、あるいは離型性のよいポリプロピレンなどの樹脂製のものを使用するのが好ましい。

また、型の形状についても特に制限はなく、使用する目的に合わせて、発光ダイオードから発せられた光が好適に利用できる形状のものであればよい。たとえば、丸型、三角型、四角型、立方型、直方型などの形状のものが挙げられる。

本発明において使用される発光ダイオードには特に限定はないが、たとえば、GaAs、GaAlAs、GaP、GaAsP、ZnSe、ZnS、GaN等

の化合物半導体を用いたものである。また、発光ダイオードの発光色についても特に制限はなく、赤、緑、青、黄、橙、黄緑、白などである。

さらに本発明の発光ダイオードランプの形状は、いわゆるランプ型のみではなく、表面実装タイプであってもよい。

本発明の発光ダイオード（LED）ランプの製造においては、型に発光ダイオードを予め装填しておき、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する成分（B）とからなる本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物を充填し、常温または加熱下で硬化させるか、あるいは型に予めイソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する成分（B）とからなる本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物を充填しておき、ここに発光ダイオードを浸漬して常温または加熱下で硬化させることにより製造することができる。

以下に実施例と比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本発明では特に断らない限り、「%」等は質量基準を示す。

#### （評価、試験方法）

下記の方法により、IR測定、硬さ、ガラス転移温度（および弾性率）、耐衝撃性、屈折率（およびアッベ数）、耐候安定性、（耐高温高湿試験）、（吸水率）、可使時間の測定を行った。

#### <ポリエーテルポリオールの分析>

（１）ポリオール中のヒドロキシル基価及びポリオール中の残存カリウム分の測定

ポリオール中のヒドロキシル基価（単位：mg KOH/g）は、JIS K-1557に準拠し、測定した。ポリオール中の残存カリウム分（単位：ppm）は、原子吸光分析装置（パーキンエルマ社製、形式：5100PC型）を用いて定量した。定量限界は0.1 ppmである。

#### <イソシアネート基含有化合物のイソシアネート基含有量（NCO%）の分析>

JIS K-1556に準拠して測定した。

＜光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂及び組成物の物性測定＞

(1) S原子含有量の測定

燃焼分解して二酸化硫黄とし、これを滴定セルに吸収させ、白金電極を用いて滴定する元素分析法（三菱化成社製、形式TSX-10）により定量した。検出限界は100ppmである。

(2) カリウム分の測定

グラファイト炉を用いた原子吸光分析装置（日立製作所社製、形式Z-5000）により定量した。定量限界は0.05ppmである。

(3) IR測定：

島津製作所社製赤外分光光度計を用い、 $2270\text{ cm}^{-1}$ のイソシアネート基のピークを追跡し、反応の完結度を調べた。

(4) 硬さ：

Shore A型およびShore D型デュロメーターを用いて行なった。

(5) ガラス転移温度、弾性率：

固体粘弾性測定装置（セイコー電子工業社製）を用い、周波数5Hz、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . にて行なった。ガラス転移温度（ $T_g$ ）は $\tan \delta$ のピーク位置とした。弾性率は $30^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率の値とした。

(6) 耐衝撃性：

JIS K-6262に定められたボタン型に成型したサンプルを2mの高さからコンクリート面に落下し、サンプルの状態を観察した。

(7) 屈折率：

プルフリッヒ屈折計を用い、 $20^{\circ}\text{C}$ で測定した。なお、屈折率の値はヘリウム光源のd線（ $587.6\text{ nm}$ ）による屈折率を用いた。

(8) 耐候安定性：

カーボンアークランプを装備したサンシャインウェザオメーターを用い、600時間経過後にサンプルを観察し、黄変の度合いを観察した。黄変の度合いは東京電色社製C-5120色相色差計を用い、色差（ $\Delta E$ ）の測定を行なった。

(9) 耐高温高湿試験：

硬化した50mm×50mm×2mmのサンプル片を80℃、相対湿度90%の恒温室に300時間静置し、サンプルの外観の変化（黄変の度合い）を観察した。黄変の度合いは東京電色社製C-5120色相色差計を用い、色差（ $\Delta E$ ）の測定を行なった。

（10） 吸水率：

JIS K-7209（プラスチックの吸水率及び沸騰水吸水率試験方法）に記載の方法で行った。サンプル片の大きさは50mm×50mm×2mmとした。

（11） 可使時間：

20℃、相対湿度50%の室内でイソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（B）を合計100gとなるように計量し、10分間攪拌したのちB8M型回転粘度計を用い、混合開始5分後の粘度が2倍になるまでの時間を測定し、可使時間とした。

＜発光ダイオードランプの評価、試験方法＞

（1） 耐光試験後の外観：

硬化した発光ダイオードランプを80℃、相対湿度90%の恒温室に300時間静置し、サンプルの外観の変化（黄変の度合い）を観察した。黄変の度合いは東京電色社製C-5120色相色差計を用い、色差（ $\Delta E$ ）の測定を行なった。評価は、 $\Delta E$ が1.5以下を“○”、1.5を超えた場合を“×”として示した。

使用材料の調製

調製例1 [ポリオールAの合成]

攪拌機、温度制御計、圧力計、窒素導入管、及び、モノマー導入管を付属した耐圧製オートクレーブ（以下、単にオートクレーブと言う）に、窒素雰囲気下、680.2gのペンタエリスリトール、及び86.23gの水酸化カリウムを装入した。次いで、室温で、窒素置換を行い、6.55kPaまで減圧した。その後、897.3gのプロピレンオキサイドを一括装入し、攪拌しながら

ら、115℃まで徐々に昇温していき、同温度で、オートクレーブの圧力に変化が認められなくなるまで、反応を継続した。その後、同温度で、665 Paの条件で30分間減圧し、未反応のプロピレンオキサイドを回収し、粗製ポリオールAを得た。

次に、温度計、攪拌機、水冷式コンデンサー、窒素導入管、及び減圧ラインを装着したセパラブルフラスコ（以下、単にセパラブルフラスコと言う）に該粗製ポリオールAを装入し、80℃に昇温した。該温度にて、粗製ポリオールA中の水酸化カリウム1モルに対して、1.03モルのしゅう酸（5重量%の水溶液の形態）を添加し、同温度にて3時間反応を行った。その後、昇温、減圧を行いながら、最終的に、110℃、1.33 kPa以下の条件で3時間、同操作を行った。次いで、保持粒径1 μmのろ紙により減圧ろ過を行い、ポリオールを回収した。得られたポリオールAの水酸基価は、793.5 mg KOH/g、残存カリウム分は、1.5 ppmであった。

なお、以下に示す実施例で使用したポリオールは、上記方法に従い合成し、その水酸基価、及びポリオール中の残存カリウム分は、上記の方法により、定量した。

#### 調製例2 [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-1) の合成]

乾燥させ、窒素置換した攪拌装置付きの1リットルのセパラブルフラスコに『コスモネート』（登録商標）NB DI』（2,5-ジイソシアナトメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタンと2,6-ジイソシアナトメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタンの混合物、三井化学社製、以下NB DIと称す）893.4 gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 106.6 gを加えた。窒素気流下、100℃で8時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 30.0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-1) を得た。

#### 調製例3 [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-2) の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの調製に用いた



のと同様の装置を用い、NBDI 833.6 gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 166.4 gを加えた。窒素気流下、100℃で8時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-2)を得た。

#### 調製例4 [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-3)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの調製に用いたのと同様の装置を用い、『「コスモネート」(登録商標) T-80』(2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの80/20重量比の混合物、三井化学社製) 776.3 gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 223.7 gを加えた。窒素気流下、100℃で3時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-3)を得た。

#### 調製例5 [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-4)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの調製に用いたのと同様の装置を用いて行なった。『「コスモネート」(登録商標) PH』(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、三井化学社製) 898.0 gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 102.0 gを加えた。窒素気流下、100℃で3時間反応を行い、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-4)を得た。

#### 調製例6 [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-5)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成に用いたのと同様の装置を用いて行なった。『「タケネート」(登録商標) 500』(1,3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン、武田薬品工業社製)を802.4 g仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 197.6 gを加えた。窒素気流下、100℃で3時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.

0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-5）を得た。

調製例7 [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-6）の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成に用いたのと同様の装置を用いて行なった。『「タケネート」（登録商標）600』（1, 3-ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、武田薬品工業社製）を186.5g仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 186.5gを加えた。窒素気流下、100℃で8時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-6）を得た。

調製例8 [イソシアヌレート誘導体含有ポリイソシアネート化合物（A-7）の合成]

特開平11-302351号公報記載の方法により調製した。すなわち、2-エチルヘキサノー1, 3-ジオール3.0gを10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド/メタノール溶液3.0gに添加して攪拌した。メタノールを攪拌下に減圧留去して除き、2-エチルヘキサノー1, 3-ジオールを添加して、約1%の濃度として三量化触媒液とした。冷却管、温度計、滴下漏斗および攪拌装置を備えた500mlのセパラブルフラスコにNBDI 300gを装入し、60℃に液温を保って窒素雰囲気下で攪拌し、三量化触媒液を少量ずつ滴下した。反応開始から約60分で三量化体への転化率が40%を超えたため、三量化反応を液温を100℃に上昇、30分攪拌することによって停止した。液を室温に冷却したのち、150℃、6.7Paの条件下で滴下式の分子蒸留装置を用い、未反応のNBDIモノマーを除去した。得られたA-7はそのNCO%が17.6であった。

以下の操作は、25℃相対湿度50%の恒温恒湿室にて行なった。

#### 実施例 1

ステンレスカップにNBDI 100.0 gを入れ攪拌装置で攪拌しながら、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-ジオール（以下TMPと称する）1モルにプロピレンオキサイド（以下、POと称す）を付加したヒドロキシル基価874 mg KOH/g、残存カリウム分0.9 ppmのポリオール（以下ポリオールBと称する）62.3 gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50 mm×50 mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の装置を用いてNBDI 100.0 gを入れ攪拌しながら、TMPにPOを付加したヒドロキシル基価874 mg KOH/g、残存カリウム分1.1 ppmのポリオール91.4 gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50 mm×50 mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で5時間反応した後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様の装置を用いてNBDI 100.0 gを入れ攪拌しながら、ジペンタエリスリトールにPOを付加したヒドロキシル基価462 mg KOH/g、残存カリウム分1.3 ppmのポリオール117.9 gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50 mm×50 mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中

で5時間反応した後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 実施例 4

調製例 8 で得たイソシアヌレート誘導体含有ポリイソシアネート化合物 (A-7) 44.0 g に NBDI 66.0 g を入れ、攪拌溶解して NCO% 31.5 のイソシアネート化合物 110.0 g を調製した。このポリイソシアネート化合物 100.0 g を実施例 1 と同様の装置にとり、攪拌装置で攪拌しながら、ポリオール B 48.1 g を泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 実施例 5

調製例 2 で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-1) 100.0 g を実施例 1 と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながらポリオール B 45.8 g を泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 実施例 6

調製例 3 で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-2) 100.0 g を実施例 1 と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながら、ポリオール B 36.7 g を泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

### 実施例 7

調製例 6 で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-5) 100.0 g を実施例 1 と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながら、ポリオール B 36.7 g を泡を巻き込まないように加え、10 分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

### 実施例 8

調製例 7 で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A-6) 100.0 g を実施例 1 と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながら、ポリオール B 36.7 g を泡を巻き込まないように加え、10 分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

### 実施例 9

NBDI 100.0 g を 25℃で攪拌しながら、2-エチルー1,3-ヘキサンジオール 71.0 g を仕込み 10 分間攪拌混合して均一に溶解させた後、この均一溶液を金型に移液し、窒素雰囲気下、100℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

### 実施例 10

2-エチルー1,3-ヘキサンジオール 127.8 g を 25℃にて攪拌しながら、グリセリン 5.96 g を混合し、ポリオール混合液 (C) を得た。NBDI 100.0 g を 25℃に攪拌しながら、ポリオール混合液 (C) 66.9 g を仕込み 10 分間攪拌混合して均一に溶解させた後、実施例 1 と同様に 10

0℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 実施例 11

2-エチル-1,3-ヘキサジオール127.8gを25℃にて攪拌しながら、1,4-ヘキサジオール11.5gを混合し、ポリオール混合液(D)139.3gを得た。NBDI100.0gを25℃で攪拌しながら、ポリオール混合液(D)69.6gを仕込み、10分間攪拌混合して均一に溶解させた後、実施例1と同様に100℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 比較例 1

イソシアネート基含有成分(A)として『「コスモネート」(登録商標)T-80』(三井化学社製)100.0gを用い、成分(B)としてポリオールB 73.7gを用いた以外は実施例1と同様の方法によりポリウレタン樹脂を得た。

#### 比較例 2

イソシアネート基含有成分(A)としてあらかじめ溶解しておいた『「コスモネート」(登録商標)PH』(三井化学社製)100.0gを用い、成分(B)としてポリオールB 51.3gを用いた。混合開始直後に「コスモネートPH」が析出し、攪拌不能となった。

#### 比較例 3

イソシアネート基含有成分(A)として調製例4にて合成したA-3 100.0gを使用し、成分(B)として実施例1で用いたポリオールB 36.7gを用いた以外は実施例1と同様の方法によりポリウレタン樹脂を得た。

#### 比較例 4

イソシアネート基含有成分 (A) として調製例 5 にて合成した A-4 100.0 g を使用し、成分 (B) として実施例 1 で用いたポリオール B 36.7 g を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリウレタン樹脂を得た。

#### 比較例 5

ステンレスカップに 1, 3-ジ (イソシアナトメチル) ベンゼン 100.0 g を入れ攪拌装置で攪拌しながら、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) 129.8 g を泡を巻き込まないように加え、10 分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で 5 時間反応させた後、150℃で 3 時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

#### 比較例 6

ステンレスカップに NBD I 100.0 g を入れ攪拌装置で攪拌しながら、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) 118.6 g を泡を巻き込まないように加え、10 分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を 50 mm × 50 mm の金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオーブン中で 5 時間反応させた後、150℃で 3 時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

実施例 1 ~ 11、および比較例 1 ~ 6 のすべてにおいて IR 測定において、イソシアネート基に伴う吸収ピークは認められなかった。

また、実施例 1 ~ 11、および比較例 1 ~ 4 の S 原子含有量は検出限界以下であったのに対し、比較例 5、6 の S 原子含有量はともに 14% であった。

実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 6 で得られたウレタン樹脂の各測定結果を表 1 及び表 2 に示す。

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリオール中カリウム含有量/ppm	0.9	1.1	1.3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—
組成物中カリウム含有量/ppm	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	—
硬さ(Shore)	88D	86D	90D	91D	89D	90D	90D	89D	62D
ガラス転移温度/°C	84	80	126	134	118	121	118	115	78
弾性率/MPa	$2.2 \times 10^9$	$2.0 \times 10^9$	$2.6 \times 10^9$	$2.6 \times 10^9$	$2.1 \times 10^9$	$2.5 \times 10^9$	$2.2 \times 10^9$	$2.1 \times 10^9$	$4.0 \times 10^8$
屈折率	1.51	1.51	1.51	1.59	1.52	1.52	1.50	1.54	1.49
耐候安定性( $\Delta E$ )	1.0	1.1	0.9	1.2	1.0	1.1	1.3	0.9	0.9
耐高温高湿試験( $\Delta E$ )	1.1	1.3	0.9	1.1	1.1	1.1	1.3	1.1	1.0
吸水率(%)	0.09	0.10	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	2.14
初期粘度/mPa·s	60	90	190	500	1100	3200	3500	3000	30
可使用時間	9時間	11時間	8時間	5時間	8時間	7時間	4.5時間	10時間	10時間
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明



(表2)

	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリオール中カリウム含有量/ppm	—	—	0.9	0.9	0.9	0.9	—	—
組成物中カリウム含有量/ppm	—	—	0.5	0.6	0.7	0.7	—	—
硬さ(ShoreA)	64D	62D	89D	測定不可	91D	88D	85D	86D
ガラス転移温度/°C	81	80	92	測定不可	122	113	101	105
弾性率/MPa	$6.0 \times 10^8$	$4.5 \times 10^8$	$2.4 \times 10^9$	測定不可	$2.3 \times 10^9$	$2.2 \times 10^9$	$1.8 \times 10^9$	$1.9 \times 10^9$
屈折率	1.50	1.50	1.54	測定不可	1.54	1.53	1.56	1.59
耐候安定性( $\Delta E$ )	1.0	1.0	5.9	測定不可	6.4	9.4	2.1	1.9
対高温高湿試験( $\Delta E$ )	1.0	1.1	6.4	測定不可	7.0	9.9	2.5	2.0
吸水率(%)	1.82	1.90	0.07	測定不可	0.06	0.05	0.13	0.14
初期粘度/mPa·s	50	30	200	測定不可	3000	11000	25	30
可使用時間	10時間	9.5時間	25分	測定不可	40分	20分	22時間	>24時間
外観	無色透明	無色透明	褐色透明	白濁	褐色透明	白濁	無色透明	無色透明

### 応用実施例 1

実施例 6 で用いたウレタンプレポリマー (A-1) とポリオールを用いて、発光ダイオードランプを作製した。実施例と同様の方法でウレタンプレポリマー (A-1) とポリオールを 10 分間攪拌混合して均一に溶解させた。この液を 2.6 kPa の減圧条件下で 10 分間、脱泡操作を行なった後、内径 5 mm、深さ 10 mm の型に流し込んだ。続いて、型に注型した光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物中に、リードフレームに設置され、ワイヤーボンディングを施した GaAlAs 系発光ダイオードを浸漬した。次に、型を 100℃ のオーブンに移して 3 時間反応し、その後 120℃ で 5 時間アフターキュアを行い、本発明の発光ダイオードランプを得た。

### 応用比較例 1

比較例 5 の成分 (A) と成分 (B) を用いて応用実施例 1 と同様の方法で発光ダイオードランプを作製した。

応用実施例 1 及び応用比較例 1 で得られた発光ダイオードランプの評価結果を表 3 に示す。

(表 3)

	応用実施例 1	応用比較例 1
耐候試験後の外観	○	×

### 産業上の利用可能性

本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とから得られる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であり、イソシアネート基を有する化合物をイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物としているため、着色が少なく、優れた耐熱、耐

候安定性と高い弾性率を有し、かつ硬化性が良好である。また、可使時間が長く、作業性に優れる。

さらに、本発明に係る発光ダイオードランプは、発光ダイオードを、イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、および脂環族イソシアネートからなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を含有している成分（A）とヒドロキシル基を含有する成分（B）とからなる樹脂組成物を用いて反応硬化封止しているため、前記特徴を有し、封止時の作業性に優れ、耐候安定性に優れる。

## 請求の範囲

1.      1)    ヘリウム光源の d 線を用いて測定した屈折率が 1.45 以上であり、  
        2)    ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 75℃以上であり、  
        3)    カーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーターで 60 時間照射後に測定した  $\Delta E$  が 1.5 以下、  
        であることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。
2.      相対湿度 90%、80℃の恒温室で 300 時間処理後の  $\Delta E$  が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。
3.      S 原子の含有量が 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1, 2 のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。
4.      アルカリ金属原子の含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。
5.      少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とからなる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であって、前記成分 (A) 中のイソシアネート基を有する化合物が、  
        (i)    いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、  
        (ii)    脂肪族ポリイソシアネート、  
        (iii)    脂環族ポリイソシアネート、ならびに  
        (iv)    (i) 乃至 (iii) いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
        からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

6. 前記イソシアネート基を有する化合物が前記(i)乃至(iii)のイソシアヌレート変性体またはプレポリマーであることを特徴とする請求項5記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

7. 20℃において前記成分(A)と前記成分(B)を混合した際の混合初期粘度が10mPa・s以上10000mPa・s以下であることを特徴とする請求項5、6いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

8. 前記成分(A)と前記成分(B)の混合後の粘度が、混合初期粘度の2倍に達するまでの時間が2時間以上20時間以下であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

9. 前記イソシアネート基を有する化合物が多環式脂環族ポリイソシアネートまたはその変性体であることを特徴とする請求項5～8いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

10. 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが下記一般式[I]



[式[I]中、m、nはそれぞれ独立に1～5の整数を表す]で表される多環式脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

11. 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが前記式[I]中のm、nがともに1である多環式脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項10

に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

12. 前記イソシアネート基を含有する化合物がジイソシアナトメチルベンゼン、ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン、4, 4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

13. 前記ヒドロキシル基を有する化合物が少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物であることを特徴とする請求項5~12のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

14. 前記少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物中に含有される、アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることを特徴とする請求項12, 13のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

15. 硬化後のガラス転移温度が少なくとも75℃であることを特徴とする請求項5~14のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

16. 硬化後のヘリウム光源のd線による屈折率が1.45~1.80であることを特徴とする請求項5~15のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

17. 硬化後のカーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーターで600時間照射後に測定した $\Delta E$ が1.5以下、  
相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後の $\Delta E$ が1.5以下、

S 原子の含有量が 500 ppm 以下、

アルカリ金属原子の含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 5、16 のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

18. 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とからなる樹脂組成物で硬化封止して得られる光電変換装置であって、前記成分 (A) 中のイソシアネート基を有する化合物が

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに

(iv) (i) 乃至 (iii) いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物である光電変換装置。

19. 光電変換素子が、発光または受光素子である請求項 18 に記載の光電変換装置。

20. 光電変換素子が発光ダイオードである請求項 19 に記載の光電変換装置。

21. イソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とからなる樹脂組成物を加熱反応硬化させることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法であって、前記成分 (A) 中のイソシアネート基を有する化合物が、

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに  
(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする光電  
変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法。

22. 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分  
(A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とからなる樹脂  
組成物で反応硬化封止する光電変換装置の製造方法であって、前記成分 (A)  
中のイソシアネート基を有する化合物が、

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香  
族ポリイソシアネート、

(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、

(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに

(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体  
からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置の製造方  
法。

23. 光電変換素子が発光または受光素子であることを特徴とする請求項  
22 に記載の光電変換装置の製造方法。

24. 光電変換素子が発光ダイオードであることを特徴とする請求項 23 に  
記載の光電変換装置の製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00406

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/73, 18/75, H01L33/00, 31/02, 23/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/73, 18/75, H01L33/00, 31/02, 23/29

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 2000-49387, A (Matsushita Electronic Corporation), 18 February, 2000 (18.02.00), Claims (Family: none)	1-24
A	US, 5637156, A (Semiconductor Energy Laboratory Co, Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), CLAIMS & JP, 8-231675, A	1-24
A	JP, 7-278250, A (Fuso Kagaku Kogyo K.K.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims (Family: none)	1-24
A	JP, 3-124722, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 28 May, 1991 (28.05.91), Claims & US, 5059673, A & KR, 9306918, B1 & EP, 422836, A1	1-24
A	JP, 61-115927, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 03 June, 1986 (03.06.86), Claims (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2001 (18.04.01)Date of mailing of the international search report  
01 May, 2001 (01.05.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00406

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-194589, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims (Family: none)	1-24

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/73, 18/75, H01L33/00, 31/02, 23/29

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/73, 18/75, H01L33/00, 31/02, 23/29

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP, 2000-49387, A (松下電子工業株式会社) 18. 2月. 2000 (18. 02. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	US, 5637156, A (Semiconductor Energy Laboratory Co, Ltd.) 10 Jun. 1997 (10. 06. 97) CLAIMS & JP, 8-231675, A	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-278250, A (扶桑化学工業株式会社) 24. 10月. 1995 (24. 10. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 3-124722, A (三井東圧化学株式会社) 28. 5月. 1991 (28. 05. 91) 特許請求の範囲 & US, 5059673, A & KR, 9306918, B1 & EP, 422836, A1	1-24
A	JP, 61-115927, A (三井東圧化学株式会社) 3. 6月. 1986 (03. 06. 86) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 9-194589, A (三井東圧化学株式会社) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24